

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 02 187 A 1

⑮ Int. Cl. 6:
D 04 H 1/46

D 04 H 1/68
D 04 H 1/48
D 04 H 3/10
D 04 H 3/12
D 06 N 5/00
D 04 H 3/08
D 06 M 15/21
D 06 M 15/423
D 06 M 11/79
D 06 N 3/06
// D01F 8/62, D06M
15/263, 15/285, 15/31,
15/227, 15/233, A01F
25/13, B09B 1/00

DE 44 02 187 A 1

⑰ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑰ Erfinder:
Neubach, Werner, Dipl.-Ing., 67067 Ludwigshafen,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Trägervliese aus synthetischen Fasern und deren Herstellung

⑯ Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte
Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimen-
sionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

DE 44 02 187 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimensionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

Aus Polymeren hergestellte Spinnvliese und aus synthetischen Fasern oder Mineralfasern hergestellte Faservliese sind an sich bekannt. Die aus den Fasern hergestellten Vliese werden zuerst einer mechanischen Behandlung zur Verflüssigung bzw. mechanischen Vorverfestigung der Fasern unterzogen. Die Vorverfestigung erfolgt über einen Vernadelungsprozeß, eine Kalanderbehandlung oder bei aus verschiedenen synthetischen Fasern hergestellten Vliesten über eine Wärmebehandlung zum Anschmelzen der Fasern. Anschließend werden diese so behandelten Vliese mit vernetzbaren Polymeraten getränkt, um nach Trocknung zur Vernetzung der Polymeratse des Vliesten die gewünschte Festigkeit zu geben. Vliese, die in einem zusätzlichen Verfahrensschritt beschriftet werden, bezeichnet man auch als Trägervliese. Sie finden in vielen technischen Bereichen Verwendung.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 29 16 316 ist bekannt, Vliese mit einer Bindemittelbeschichtung aus Latex und Kiesel säuresol herzustellen. Dadurch wird die Migration des Latexteilchen beim Trocknen verhindert, und die erhaltenen Vliese weisen gute Eigenschaften auf. Die Bindemittelbeschichtung wird bevorzugt bei der Herstellung von Papier, non-woven-Material und Latexfarbe eingesetzt.

Die deutsche Offenlegungsschrift 30 01 075 beschreibt den Zusatz von Kiesel säuresol als Füllmaterial zu einem Latex, ohne daß es dadurch zu einer erhöhten Kreidung auf der Oberfläche des mit dieser Mischung hergestellten Nadelvliesespech kommt.

In DE-A 40 31 240 werden Glasfasern zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit und Lagerfähigkeit mit wäßrigen Lösungen auf Kieselbasis vor der Vliestherstellung beschichtet.

Die bisher hergestellten Vliese aus Polymeren, aus synthetischen oder Mineralfasern, die mit Polymeren oder Harzen verfestigt sind, werden großtechnisch eingesetzt, insbesondere als Trägervmaterial für Abdickungen. Die Anforderungen bezüglich Festigkeit und Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung an die Vliese sind hoch, so daß besonders darauf geachtet wurde, daß der Faseraufbau des Vliesten, die Vorverfestigung und die chemische Endverfestigung optimal und aufeinander abgestimmt sind. Trotz dieser Maßnahmen ist jedoch die Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung noch ungenügend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Vliese zur Verfügung zu stellen, die auch unter extremer Belastung und Temperatureinwirkung ausreichend dimensionsstabil sind, so daß sie im Bereich der Abdickungsmaterialien wie z. B. Dachbahnen, Dichtungsmaterialien eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäßen dimensionsstablen Vliese gelöst werden, wobei die übrigen Eigenschaften der Vliese, wie z. B. Reißfestigkeit und -dehnung nicht negativ beeinflußt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerat und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 oder Melaminharz und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ver-

fahren zur Herstellung von Vliesten durch Vernadelung, Kalanderbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesten, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliesten mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymeratse oder Melaminharze Kiesel säuresol in einer Menge enthalten, daß das Gewichtsverhältnis Polymerat zu SiO_2 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Trägervliese aus den erfindungsgemäßen Vliesten mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trägervliesten durch Vernadelung, Kalanderbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesten, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliesten mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerate oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymeratse oder Melaminharze Kiesel säuresol in einer solchen Menge enthalten, daß das Gewichtsverhältnis Polymerat zu SiO_2 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230°C beschichtet wird.

Die erfindungsgemäßen Trägervliese werden bevorzugt als Abdeckungsmaterialien, wie z. B. Dachbahnen und Dichtungsmaterialien für Dämme und Deponien verwendet. Durch die hohe Dimensionsstabilität können diese Materialien unter extremen Wetterbedingungen, wie insbesondere großen Temperaturschwankungen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als synthetische Fasern, Polyesterfasern, besonders bevorzugt Polyesterfasern auf Basis p-Terephthalsäure und Ethylenglykol eingesetzt.

Wäßrige Dispersionen vernetzbarer Polymerate auf Basis von Styrolbutadien oder Acrylat und verschiedenen Vernetzungskomponenten oder wäßrige Lösungen von modifizierten Melaminharzen sind bevorzugt. Die Binder eingesetzten vernetzbaren Polymerate müssen duroplastische Eigenschaften haben. Das duroplastische Verhalten des Binders wird durch Auswahl geeigneter Monomeren oder durch Einbau von Vernetzungskomponenten in den Polymeraten erreicht. Besonders bevorzugt sind daher Co- und Terpolymerate aus Acrylsäureestern, Acrylamiden und Acrylnitril sowie Styrol und Butadien. Zur Erzielung der Wasserlöslichkeit sind die Melaminharze üblicherweise durch ein kondensierte Amidosulfonsäure, Caprolactam oder Diethylenglykol modifiziert.

Um eine vollständige Vernetzung der Polymere unter üblichen Trocknungsbedingungen zu erreichen, werden den Polymerdispersionen bevorzugt Säuren oder latente Säurespender und den Melaminharzlösungen bevorzugt katalytisch wirksame pH-neutrale Salze oder latente Säurespender zugesetzt.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von oder teilweisen Ersatz der Polymerat/Melaminharze durch Kiesel säuresol wird die Dimensionsstabilität des Vliestes

bzw. des Abdeckungsmaterials sowohl bei Belastung als auch bei gleichzeitiger, erhöhter Temperatureinwirkung deutlich verbessert, wobei die übrigen Eigenschaften gleich bleiben bzw. teilweise auch verbessert werden.

Bei den hohen Mengen an zugesetztem SiO_2 war es überraschend, daß die Vernetzung der Polymerisate nicht beeinträchtigt wird. Auch führt der SiO_2 -Zusatz nicht wie erwartet zu einer Versprödung oder Verhärtung der Vliese im Vergleich zu Vliesten ohne SiO_2 -Zusatz. Die Zugfestigkeiten und Lösungsmittelbeständigkeit entsprechen denen ohne SiO_2 -Zusatz.

Für die Herstellung der Abdeckungsmaterialien werden bevorzugt 0,5 bis 3,5 g/m² an Beschichtungsmaterial aufgetragen.

Die bevorzugt eingesetzten Kiesel säuresole sind kolloide Lösungen von amorphem Siliziumdioxid in Wasser, die auch als Siliziumdioxidoole oder Kieselsole bezeichnet werden. Das Siliziumdioxid liegt dabei in Form von überwiegend kugelförmigen und an der Oberfläche hydroxylierten Partikeln vor. Der Partikeldurchmesser der Kolloidteilchen beträgt 1–100 nm, wobei die zur Teilchengröße korrelierende spezifische BET-Oberfläche (bestimmt nach der Methode von G.N.Sears, Analytical Chemistry Vol. 28, N. 12, 1981–1983, Dezember 1986), 50–1000 m²/g beträgt.

Die alkalisch stabilisierten Kiesel säuresole besitzen einen schwach alkalischen pH-Wert und enthalten als Alkalisierungsmittel geringe Mengen Na_2O , K_2O , Li_2O oder Ammoniak bzw. Alkali- oder Ammoniumaluminat. Kiesel säuresole können aber auch als semistabile kolloide Lösungen schwach sauer sein. Ferner ist es möglich, durch Beschichtung mit $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ kationisch eingestellte Kiesel säuresole einzutzenzen.

Die Konzentrationen der Kiesel säuresole liegen bevorzugt bei 5 bis 50 Gew.-% SiO_2 , insbesondere bei 15 bis 50 Gew.-% SiO_2 .

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

200 Teile einer 50%igen Polymerdispersion auf Basis Butylacrylat und Acrylnitril mit einer Vernetzungskomponente und 330 Teile Levasil® 300/30% (anionisches Kieselosol, 300 m²/g spezifische BET-Oberfläche, 30 Gew.-% SiO_2) werden gemischt (Gewichtsverhältnis Polymer: SiO₂ von 1 : 1). Die Mischung wird mit Wasser auf einen Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von ca. 20 Gew.-% verdünnt. Mit Oxalsäure wird auf pH 3 bis 4 angestaut. Ein Polyester-Spinnlviles auf Basis p-Terephthalinsäure und Ethylenglykol von ca. 150 g/m² wird durch einen Vernetzungsprozeß vorverfestigt.

Anschließend wird dieses Vlies in die o.g. Mischung getaucht und danach auf eine Feuchtigkeitsaufnahme von 150 g/m² (20% Feststoff bezogen auf trockenes Vlies) abgequetscht. Es wird bei 150 bis 160°C getrocknet.

Levasil®-Kiesel säuresol, Produkt der Bayer AG, Leverkusen

Beispiel 2

200 Teile eines Butadien/Styrol-Latex mit einem Butadien/Styrol-Verhältnis von 1 : 0,05 und mit einer Vernetzungskomponente auf Basis eines Methylolacrylamids werden mit 178 Teilen Levasil® 100 / 45% (anionisches Kieselosol, 100 m²/g spez. Oberfläche, 45 Gew.-%

SiO_2) vermischt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20% verdünnt. 1,5 g Ammoniumsulfat werden in Wasser gelöst und der Mischung zugesetzt. Unter Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (Natriumdecylbenzolsulfonat) wird die Mischung verschäumt. Der Schaum wird auf ein Spinnvlies, hergestellt aus Polyesterendlosfädchen, von ca. 170 g/m², das vorher durch Kalandern vorverfestigt wurde, so aufgetragen, daß nach Abdrukken und Absaugen ein Naßauftrag von ca. 170 g/m² auf dem Vlies verbleibt. Es wird bei 150 bis 180°C getrocknet.

Beispiel 3

15 200 Teile einer 50%igen wässrigen Lösung eines modifizierten Melaminharzes werden mit 100 Teilen Levasil® 300/30% (anionisches Kieselosol, 300 m²/g spez. Oberfläche, 30 Gew.-% SiO_2) vermischt und mit Wasser auf 20% Feststoffgehalt verdünnt. Danach werden 4 g einer 20%igen Magnesiumsulfatlösung zugesetzt. Ein auf Polyester-Stapelfasern durch Kardieren, Legen und Nadeln hergestelltes Vlies von ca. 260 g/m² wird mit der o.g. Mischung getränkt und auf eine Naßaufnahme von ca. 260 g/m² abgequetscht. Es wird bei 180 bis 200°C getrocknet.

Die Vliese aus den Beispielen 1 bis 3 werden mit Vliesten ohne SiO_2 -Zusatz verglichen. Die Vliesten der Beispiele 1 und 2 haben etwa gleiche Festigkeitswerte (bei Raumtemperatur gemessen) wie die ohne SiO_2 -Zusatz. Die Dehnwerte bei 180°C der erfundungsgemäß Vliese 1 und 2 liegen etwa 20% über den Werten der Vliesten nach dem Stand der Technik.

Der Festigkeitswert des Vliestes aus Beispiel 3 lag 10% höher als der des entsprechenden Vliestes ohne SiO_2 . Die Dehnungswerte waren etwa gleich.

Die mit den erfundungsgemäß Vliesten hergestellten Bitumenabdachdeckungen haben ein besseres Dehnungsverhalten und eine größere Dimensionalstabilität bei Temperatureinwirkung als die ohne SiO_2 hergestellten und mit Bitumen beschichteten Vliesten.

Patentansprüche

- Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerisat und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 oder Melaminharz und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1.
- Verfahren zur Herstellung von Vliesten durch Vernetzung, Kalandерbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliesten mit wässrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles des Polymerisates oder Melaminharzes Kiesel säuresol in einer Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO_2 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
- Trägervliese aus Vliesten gemäß Anspruch 1 mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.
- Verfahren zur Herstellung von Trägervliesten

durch Vernadelung, Kalanderbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wässrigen Lösungen oder Dispersionsen von vernetzbaren Polymerisaten oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kieselstüresol in einer solchen Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO_2 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 2 : 1 bis 1:2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230°C beschichtet wird.

5. Verwendung der Trägervliese gemäß Anspruch 3 als Abdeckungsmaterialien.

5

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65